K038-004　　会場：101B　　時間：5 月 28 日　9:39-9:52

含水アルミナスペロブスカイトの合成とアルミニウムの置換機構

Synthesis of hydrous aluminous perovskite and the substitution mechanism of aluminum

実平　武[1]，入舩　徹男[2]，井上　徹[1]，西山　宣正[3]，圦本　尚義[4]
Takeshi Sanehira[1], Tetsuo Irifune[2], Toru Inoue[3], Norimasa Nishiyama[4], Hisayoshi Yurimoto[5]

[1] 愛媛大・地球深部研，[2] 愛媛大・理・地球，[3] 東大・物性研，[4] 東工大・院理工・地惑
[1] GRC, Ehime Univ., [2] Dept. Earth Sci., Ehime Univ., [3] GRC, Ehime Univ.,, [4] ISSP, Univ of Tokyo, [5] Earth & Planet. Sci., TiTech

マグネシウムケイ酸塩ペロブスカイトは下部マントルを構成する代表的な鉱物であるが、最近この Mg ペロブスカイト中に H2O 成分が固溶する結果が報告され、様々な議論を呼んでいる。Murakami et al., (2002)ではマントルの代表的な組成である KLB-1 に H2O を加えた出発物質からペロブスカイトを合成しその含水量が 0.1-0.4wt%であると報告し、下部マントルが H2O 成分のリザバーになると結論づけた。一方、Litasov et al., (2002)では MORB を出発物質として含水アルミナスペロブスカイトの合成を試みたが、その含水量は 0.06wt%と報告しており、これは MgSiO3 端成分ペロブスカイトの含水量である 0.05wt%（Higo et al., 200１）とほとんど変わらない。これら含水量の違いを生じさせている原因として、ペロブスカイト中に固溶している Al や Fe の量が置換機構に影響を与えている可能性がある。そこで本研究では特に Al に注目し、Al の量を変化させることで様々な Al 量をもつ含水アルミナスペロブスカイトを合成し、アルミニウムの置換機構を明らかにする目的で実験を行った。

実験はマルチアンビル型高圧発生装置を用いた。高圧セルはマグネシアとジルコニアの圧力媒体、ランタンクロマイドヒーター、モリブデン電極、マグネシアスリーブ、金の試料容器からなる。出発物質として、①これまで無水の実験でチェルマック置換を起こしたアルミナスペロブスカイトが合成されてきた MgSiO3－Al2O3 系と、②酸素欠陥アルミナスペロブスカイト（糀谷＆宮島 2002）が合成されている MgSiO3－MgAlO2.5（ブラウンミレライト）系の 2 つの系に注目した。いずれの出発物質も MgO、Al2O3、SiO2、Mg(OH)2 の混合物であり、含水量はほとんどが 10wt%に固定しているが、一部 3wt%の出発物質も用意した。実験条件は圧力～27GPa、温度は 1873 と 2073K の条件で行い、それぞれの温度での保持時間は 8 時間と 5 時間である。実験後の回収試料は X 線回折、EPMA、ラマン分光により相の同定を行い、SIMS により含水量の測定を行った。

結果として、アルミナスペロブスカイト中の含水量は Al～4.5mol%までに急激に上昇し Al～4.5mol%で 0.3～0.4wt%に達した。Al が～4.5mol%を超えると含水量は増加しなくなり、0.3～0.4wt%が飽和量であることがわかった。

EPMA 分析から合成されたアルミナスペロブスカイトは出発物質に依存せず、同じ置換機構を示す結果が得られた。そこで置換機構を考察するため、酸素欠陥中をすべて OH 基が置換したとする置換モデルを仮定し、そのモデルから理論上の含水量を計算することで理論値と実測値との比較を行った。結果として、酸素欠陥―OH 置換モデルで Al～4.5mol%までの急激な含水量の増加を説明できることがわかった。しかし、Al～4.5mol%を超えると上記の置換モデルは実測値の含水量を説明できない。これはチェルマック置換が起こっているためであり、Al が～4.5mol%を超えると含水量の増加は起きないことを示唆すると考えられる。

Frost＆Langenhorst (2002)ではペロブスカイトとマゲネシオウスタイト間の Fe-Mg 分配における Al の影響が非線形である結果の解釈として、低 Al 量のペロブスカイトは Fe3+も Si のサイトに入る傾向にあり、高 Al 量では FeAlO3 成分の固溶が優勢になるためであると指摘している。この議論を踏まえると、本研究の Al～4.5mol%までで含水量が増加しそれが酸素欠陥―OH 置換で説明できるのと調和的である。また、Murakami et al., (2002)のように KLB-１を出発物質とした場合に合成されるペロブスカイトも Al 量が少ないため酸素欠陥―OH 置換により、含水のペロブスカイトが生成する。しかし Litasov et al., (2002)のように MORB を出発物質とした場合、合成されるペロブスカイトは Al をかなり含んでおり、FeAlO3 成分の固溶により酸素欠陥の少ないペロブスカイトが生成するため H2O 成分がほとんど固溶しないと考えられる。